PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-039389
(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl. B41M 5/26
B41M 5/28

(21)Application number : 07-191563
(22)Date of filing : 27.07.1995

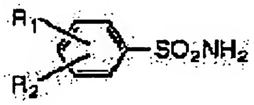
(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : KAWABUCHI TATSUO
KAWAKAMI HIROSHI

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a diazo heat-sensitive recording material with high color developing sensitivity and preservability by incorporating an emulsified product of an arylsulfoneamide compd. with a specified substituent in a heat-sensitive recording layer.

SOLUTION: A capsule liq. A wrapping 4-tolylthio-2,5-dibutoxybenzenediazonium hexafluorophophate is prepd. Separately, a coupler/ base emulsion B contg. an arylsulfoneamide compd. by formula (wherein R1 is a 4-12C alkyl or alkoxyl group and R2 is a hydrogen atom, chlorine atom or a methyl group), e.g. 4-(2-ethylhexyloxy)phenylsulfoneamide, it prepd. A coating liq. C for a heat-sensitive recording layer obtd. by mixing the capsule liq. A and the coupler/base emulsion B and emulsifying uniformly the mixture and a coating liq. D for a protective layer are successively applied to a printing paper and the coated paper is dried to obtain a heat-sensitive recording material. A sample obtd. by irradiating a thermally printed image obtd. by means of a thermal head with UV rays exhibits high color developing density and excellent preservability.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12)公開特許公報（Ａ）

(11)特許出願公開番号

特開平９－３９３８９

(43)公開日　平成９年（１９９７）２月１０日

(51)Int.Cl.^{6}	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ			技術表示箇所
B41M 5/26			B41M 5/18	101	C	
5/28					T	
				101	S	
				112		

審査請求　未請求　請求項の数３　ＯＬ　（全７頁）

(21)出願番号　特願平７－１９１５６３

(22)出願日　平成７年（１９９５）７月２７日

(71)出願人　０００００５２０１
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地

(72)発明者　川渕　達雄
静岡県富士宮市大中里２００番地　富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者　川上　浩
静岡県富士宮市大中里２００番地　富士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】感熱記録材料

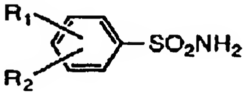
(57)【要約】

【課題】　発色感度が高く、かつ、生保存性に優れた感熱記録材料を提供すること

【解決手段】　支持体上に、ジアゾニウム塩化合物と、このジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含む感熱記録層を設けた感熱記録材料において、一般式（Ｉ）で示される化合物の乳化物を含む感熱記録材料。

一般式（Ｉ）

【化１】



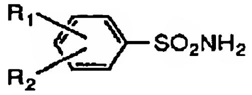
R_1 は炭素数４～１２のアルキル基または炭素数４～１２のアルコキシ基を表し、R_2 は水素原子、塩素原子又はメチル基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】　支持体上に、ジアゾニウム塩化合物および該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に下記一般式（Ⅰ）で示される化合物の乳化物を含むことを特徴とする感熱記録材料。

一般式（Ⅰ）

【化1】



式中、R_1 は炭素数４～１２のアルキル基または炭素数４～１２のアルコキシ基を表し、R_2 は水素原子、塩素原子又はメチル基を表す。

【請求項2】　前記ジアゾニウム塩化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項１に記載の感熱記録材料。

【請求項3】　支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含有する第１の感熱記録層と、最大吸収波長が３６０±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーを含有する第２の感熱記録層と、最大吸収波長が４００±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーを含有する第３の感熱記録層とを順次積層したことを特徴とする請求項１及び２に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明はジアゾニウム塩化合物の感光性を利用した感熱記録材料に関する。更に詳しくは、発色性及び生保存性を改良したジアゾニウム塩化合物を含む感熱記録材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】ジアゾ化合物の感光性を利用した記録材料として、大別すると三つのタイプが知られている。一つは湿式現像型として知られているタイプで、支持体上にジアゾ化合物、カップリング成分を主成分とする感光層が設けられ、この材料を原稿と重合わせて露光後アルカリ性の溶液にて現像するものである。二つめは乾式現像型として知られているタイプで、湿式型と異なり現像をアンモニアガスで行うものである。そして三つめは熱現像型として知られているもので、感光層中に加熱によってアンモニアガスを発生させることができる尿素のようなアンモニアガス発生剤を含有するタイプや感光層中にトリクロロ酢酸のような加熱によって酸としての性質を失う酸のアルカリ塩を含有するタイプ、高級脂肪酸アミドを発色助剤として用い加熱溶融によりジアゾ化合物及びカップリング成分を活性化させることを利用したタイプなどがある。

【０００３】湿式タイプは現像液を使用するために液の補充や廃棄の手間が掛かること、装置が大きいことなどの保守上の問題の他、コピー直後が湿っているために加筆がすぐにできなかったり、コピー画像が長期保存に耐えないなどいくつかの問題をを持っている。また、乾式タイプは湿式タイプと同様に現像液の補充が必要なこと、発生するアンモニアガスを外部に漏らさないようにガス吸収設備が必要なこと、従って装置が大型化することなどのほかに、コピー直後にアンモニアの臭いがするなどの問題を持っている。一方、熱現像タイプは湿式タイプや乾式タイプと違い現像液不要のために保守上のメリットを持っているものの、従来知られていたタイプはいずれも現像温度が１５０°Ｃ～２００°Ｃという高温が必要で、しかも、温度が±１０°Ｃ位に制御されないと現像不足になったり色調が変化したりするため、装置コストが高くなってしまう問題があった。また、このような高温現像のため使用するジアゾ化合物にとっても耐熱性の高いことが必要となるが、このような化合物は高濃度形成には不利になることが多い。低温現像化（９０°Ｃ～１３０°Ｃ）の試みも多くなされているが、材料自体のシェルフライフの低下を伴う欠点があった。このように熱現像タイプは、湿式や乾式タイプに比べて保守上のメリットは十分予想されながらいまだジアゾ記録システムの主流を占めるに至っていないのが現状である。さて、支持体上にジアゾ化合物、カップリング成分を含有する層を設けた材料を加熱して所望の発色濃度を得るためには、加熱により各成分が瞬時に溶融、拡散、反応して発色色素を生成させる必要があるが、この反応時に系を塩基性にすることが反応を促進させる効果があり好ましい。従って、低温加熱で実用上大きな障害とならない程度の記録速度をもつ感光感熱記録材料を作成するためには、塩基性物質を塗層中に含有させることが必須要件となる。

【０００４】また、光により分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着を要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカップリング成分を熱で反応させて画像を形成し、その後光照射して画像を定着させる光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら、画像電子学会誌、第１１巻第４号（１９８２）ｐ２９０－２９６など）。

【０００５】一方、ジアゾ感熱記録材料にとってコピー前保存中に地肌部が着色してきたり、発色濃度が低下してきたりすることをできるだけ抑えることも必要条件である。

【０００６】このように良好なシェルフライフをもち、かつ記録速度の速いジアゾ感熱記録材料を作成するために上述したいくつかの試みがされているが、依然として実用に耐える迄に至っていないのが現状である。

【０００７】また、熱現像型ジアゾコピーの場合も、熱発色光定着型感熱記録材料の場合も、加熱温度が低くても十分に発色して高濃度が得られるような材料を設計す

ると、コピー前に室温に保存している間でも発色反応が起こる可能性があり、白くなければならない地肌部が着色してくる現象として現れる。特に、赤発色型の記録材料の場合には視感度が高いために僅かな地肌の着色（カブリ）でも目立ってしまうという問題があった。この一見両立し難い問題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、支持体上にジアゾ化合物、カップリング成分及び塩基性物質を含有する熱現像し得る感光層を設けた記録材料において、該ジアゾ化合物をマイクロカプセルの中に含有させること、更に、塩基性物質の探索、マイクロカプセルの作り方などの観点からも検討を続け、コピー前保存中の地肌着色を抑えることに成功した（特開平２－５４２５１号）。また、発色反応を促進させるために発色助剤を検討した結果、ｐ－トルエンスルホンアミド等が優れた性能を示すことがわかった。一方、ＯＨＰ、多色記録材料等の記録材料においては、該記録層のヘイズを小さくするためにカプセル外の成分は乳化物として用いるのが好ましい。ところが、上記アリールスルホンアミド化合物を乳化物として用いると、保存中に該化合物が析出することにより、画質の低下を招いたり、又、その高い水溶性のために保存中に一部が作用して発色する等の問題点があった。この欠点を解決する目的で、本発明者らは鋭意検討した結果、特定の置換基を有するアリールスルホンアミド化合物がすぐれた性能を示すことを見いだし、本発明に至った。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発色感度が高く、保存性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

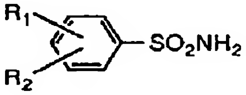
【０００９】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上に、ジアゾニウム塩化合物および該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に下記一般式（Ｉ）で示される化合物の乳化物を含むことにより達成された。

一般式（Ｉ）

【００１０】

【化２】



【００１１】式中、R_1 は炭素数４～１２のアルキル基または炭素数４～１２のアルコキシ基を表し、R_2 は水素原子、塩素原子又メチル基を表す。

【００１２】R_1 のうち、特に炭素数４～１２のアルコキシ基であるものが好ましく、R_1 の置換位置としてはスルホンアミド基のパラ位が好ましい。以下に一般式（Ｉ）で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【００１３】４－ｎ－ブチルフェニルスルホンアミド、４－（２－メチルプロピル）フェニルスルホンアミド、４－（１－メチルプロピル）フェニルスルホンアミド、４－（ｎ－ペンチル）フェニルスルホンアミド、４－（３－メチルブチル）フェニルスルホンアミド、４－（２，２－ジメチルプロピル）フェニルスルホンアミド、４－（２－エチルプロピル）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ヘキシルフェニルスルホンアミド、４－（４－メチルペンチル）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ヘプチルフェニルスルホンアミド、４－（５－メチルヘキシル）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－オクチルフェニルスルホンアミド、４－（２－エチルヘキシル）フェニルスルホンアミド、４－（６－メチルヘプチル）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ノニルフェニルスルホンアミド、４－（７－メチルオクチル）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－デシルフェニルスルホンアミド、４－（８－メチルノニル）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ウンデシルフェニルスルホンアミド、４－（９－メチルデシル）フェニルスルホンアミド、４－（ｎ－ドデシル）フェニルスルホンアミド、４－（１０－メチウンデシル）フェニルスルホンアミド、

【００１４】４－ｎ－ブトキシフェニルスルホンアミド、４－（２－メチルプロポキシ）フェニルスルホンアミド、４－（１－メチルプロポキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ペンチルオキシフェニルスルホンアミド、４－（３－メチルブチルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－（２，２－ジメチルプロピルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－（２－エチルプロピルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ヘキシルオキシフェニルスルホンアミド、４－（４－メチルペンチルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ヘプチルオキシフェニルスルホンアミド、４－（５－メチルヘキシルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－オクチルオキシフェニルスルホンアミド、４－（２－エチルヘキシルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－（６－メチルヘプチルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ノニルオキシフェニルスルホンアミド、４－（７－メチルオクチルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－デシルオキシフェニルスルホンアミド、４－（８－メチルオクチルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ウンデシルオキシフェニルスルホンアミド、４－（９－メチルデシルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ドデシルオキシフェニルスルホンアミド、４－（１０－メチルウンデシルオキシ）フェニルスルホンアミド、４－ｎ－ブトキシ－３－メチルフェニルスルホンアミド、４－ｎ－ペンチルオキシ－３－メチルフェニルスルホンアミド、４－ｎ－ヘキシルオキシ－３－メチルフェニルスルホンアミド、４－ｎ－ブトキシ－３－クロロフェニルスルホンアミド、４－ｎ－ペンチルオキシ－３－クロロフェニルスルホンアミド、４－ｎ－ヘキシルオキシ－

３－クロロフェニルスルホンアミド、などが挙げられる。

【００１５】本発明の一般式（Ｉ）で示される化合物は、単独で用いてもよいし、あるいは２種以上併用することもでき、感熱記録層中に０．０２～６ｇ／m^2の範囲で用いられることが好ましく、発色感度の点から０．１～４ｇ／m^2の範囲で用いられることが特に好ましい。

【００１６】本発明においては上記一般式（Ｉ）の化合物を乳化物とすることが必要である。乳化の方法に関しては特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。具体的には、上記一般式（Ｉ）の化合物を水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解し、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合・攪拌して乳化分散物とするものである。この乳化分散の詳細については、特開平２－１４１２７９号公報に記載されている。

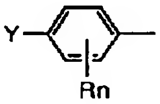
【００１７】本発明に用いられるジアゾニウム塩化合物は、一般式$ArN_2^+X^-$（式中Ａｒは芳香族部分を表しN_2^+はジアゾニウム基を表し、X^-は酸アニオンを表す。）で示されるジアゾニウム塩であり、カップリング成分とカップリング反応を起こして発色することができるし、又、光によって分解することができる化合物である。

【００１８】芳香族部分としては、具体的に下記一般式のものが好ましい。

一般式

【００１９】

【化３】



【００２０】式中、Ｙは水素原子、置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基又は、アシルアミノ基を表し、Ｒは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアミノ基又は、ハロゲン（Ｉ、Ｂｒ、Ｃｌ、Ｆ）を表す。

【００２１】Ｙの置換アミノ基としては、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基等が好ましい。塩を形成するジアゾニウムの具体例としては、４－ジアゾ－１－トリルチオ－２，５－ジブトキシベンゼン、４－ジアゾ－１－クロロフェニルチオ－２，５－ジブトキシベンゼン、４－ジアゾ－１－ジメチルアミノベンゼン、４－ジアゾ－１－ジエチルアミノベンゼン、４－ジアゾ－１－ジプロピルアミノベンゼン、４－ジアゾ－１－メチルベンジルアミノベンゼン、４－ジアゾ－１－ジベンジルアミノベンゼン、４－ジアゾ－１－エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、４－ジアゾ－１－ジエチルアミノ－３－メトキシベンゼン、４－ジアゾ－１－ジメチルアミノ－２－メチルベンゼン、４－ジアゾ－１－ベンゾイルアミノ－２，５－ジエトキシベンゼン、４－ジアゾ－１－モルホリノ－２，５－ジブトキシベンゼン、４－ジアゾ－１－アニリノベンゼン、４－ジアゾ－１－トルイルメルカプト－２，５－エトキシベンゼン、４－ジアゾ－１，４－メトキシベンゾイルアミノ－２，５－ジエトキシベンゼン、４－ジアゾ－１－ピロリジノ－２－エチルベンゼン、４－＜Ｎ－〔１－メチル－２－（４－メトキシフェノキシ）〕エチル，Ｎ－ヘキシル＞アミノ－２－ヘキシルオキシベンゼン、４－〔Ｎ－（４－メトキシフェノキシ）エチル，Ｎ－ヘキシル〕アミノ－２－ヘキシルオキシベンゼン等が挙げられる。

【００２２】酸アニオンの具体例としては、$C_nF_{2n+1}COO^-$（ｎは３～９の整数）、$C_mF_{2m+1}SO_3^-$（ｍは２～８の整数）、$(C_lF_{2l+1}SO_2)_2CH^-$（ｌは１～１８の整数）、BF_4^-、PF_6^-等が挙げられる。特に酸アニオンとしては、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基を含んだもの、あるいはPF_6^-が生保存中におけるカブリの増加が少なく好ましい。

【００２３】本発明においてジアゾニウム塩化合物はマイクロカプセルに内包させることが保存性の観点から好ましい。マイクロカプセル化の方法に関しては特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。マイクロカプセル化の方法の詳細については、特開平２－１４１２７９号公報に記載されている。

【００２４】本発明のジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラーとしては、その目的とする色相に応じて選択することができる。これらの具体例としては、例えば、2'，5'－ジ－ｎ－ヘプチルオキシ－２－アセトアセトアニリド、レゾルシン、フロログリシン、２，３－ヒドロキシナフタレン－６－スルホン酸ナトリウム、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンスルホン酸ナトリウム、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンスルホン酸アニリド、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンスルホン酸モルホリノアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンスルホン酸モルホリノピロピルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンスルホン酸－２－エチル－ヘキシルオキシプロピルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフタレンスルホン酸－２－エチル－ヘキシルアミド、１－ヒドロキシ－８－アセチルアミノナフタレン－３，６－ジスルホン酸ナトリウム、

【００２５】１－ヒドロキシ－８－アセチルアミノナフタレン－３，６－ジスルホン酸ジアニリド、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシ－６－ナフタレンスルホン酸アミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸モルホ

リノプロピルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸アニリド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸－２’－メチルアニリド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸エタノールアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸オクチルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸オクチルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸モルホリノエチルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸ピペリジノエチルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸ピペリジノプロピルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸－Ｎ－ドデシルオキシ－プロピルアミド、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸テトラデシルアミド、６－メトキシ－２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸アニリド、６－エトキシ－２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸アニリド、６－メトキシ－２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、６－メトキシ－２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸－２－ヒドロキシエチルアミド、

【００２６】アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、１－フェニル－３－メチル－５－ピラゾロン、１－（２’，４’，６’－トリクロロフェニル）－３－ベンズアミド－５－ピラゾロン、１－（２’，４’，６’－トリクロロフェニル）－３－アニリノ－５－ピラゾロン、１－フェニル－３－フェニルアセトアミド－５－ピラゾロン、１－メチル－３－フェニル－２，４，６，－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－ピリミジントリオン、１－オクタデシルオキシプロピル－３－フェニル－２，４，６，－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－ピリミジントリオン、１－フェニル－３－（２，５－ジオクチルオキシフェニル）－２，４，６，－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－ピリミジントリオン、１，３－ビス（２，５－ジオクチルオキシフェニル）－２，４，６，－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－ピリミジントリオン、１，３－ビス（ｎ－オクタデシルオキシカルボニルメチル）－２，４，６，－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－ピリミジントリオン、５，５－ジメチル－シクロヘキサン－１，３－ジオン、５－（２－テトラデシルオキシフェニル）－シクロヘキサン－１，３－ジオン、Ｎ－（２－エチル－ヘキシルオキシプロピル）－３－シアノ－４－エチル－６－ヒドロキシ－２－ピリドン、Ｎ－（ドデシルオキシプロピル）－３－アセチル－４－メチル－６－ヒドロキシ－２－ピリドン等を挙げることができる。これらのカプラーは、単独で用いてもよいし、また、２種以上併用することもできる。

【００２７】本発明において呈色反応を促進する目的で有機塩基を加えることが好ましい。有機塩基としては、第３級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。具体的には、Ｎ，Ｎ′－ビス（３－フェノキシ－２－ヒドロキシプロピル）ピペラジン、Ｎ，Ｎ′－ビス〔３－（ｐ－メチルフェノキシ）－２－ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、Ｎ，Ｎ′－ビス〔３－（ｐ－メトキシフェノキシ）－２－ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、Ｎ，Ｎ′－ビス（３－フェニルチオ－２－ヒドロキシプロピル）ピペラジン、Ｎ，Ｎ′－ビス〔３－（β－ナフトキシ）－２－ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、Ｎ－３－（β－ナフトキシ）－２－ヒドロキシプロピル－Ｎ′－メチルピペラジン、１，４－ビス｛〔３－（Ｎ－メチルピペラジノ）－２－ヒドロキシ〕プロピルオキシ｝ベンゼンなどのピペラジン類、Ｎ－〔３－（β－ナフトキシ）－２－ヒドロキシ〕プロピルモルホリン、１，４－ビス〔（３－モルホリノ－２－ヒドロキシ）プロピルオキシ〕ベンゼン、１，３－ビス〔（３－モルホリノ－２－ヒドロキシ）プロピルオキシ〕ベンゼンなどのモルホリン類、Ｎ－（３－フエノキシ－２－ヒドロキシプロピル）ピペリジン、Ｎ－ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフエニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフエニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。これらの有機塩基は単独でも、２種以上併用してもよい。

【００２８】本発明においてカプラーおよび有機塩基の使用量に関しては、特に限定されるものではないが、カプラーおよび有機塩基共に、ジアゾニウム塩化合物１モルに対して１～３０モルの範囲で使用することが好ましい。

【００２９】本発明において使用できるバインダーとしては、特に限定されるものではなく、従来公知のバインダーを使用することができる。詳細については特開平２－１４１２７９号公報に記載されている。

【００３０】本発明においては、乳化物を構成する素材が保存中に析出することによる画質低下の防止、あるいはマイクロカプセル壁の熱透過性の向上による発色濃度の向上などを目的として、ビスフェノール化合物等のフェノール誘導体、ナフトール誘導体、フェニルベンジルアルコール等のヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド等のアミド化合物などを加えることもできる。また酸安定剤として、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。この他にもその必要に応じて、各種の有機または無機顔料、各種安定化剤、酸化防止剤、紫外線透過率調整機能を有する化合物などを添加することができる。

【００３１】本発明においては感熱記録層を積層してもよく、感熱記録層の各層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料を得ることもできる。その層構成は特に限定されるものではないが、特に感光波長の異なる２種のジアゾニウム塩化合物とそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層２層と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料とすることが好ましく、この多色感熱記録材料については特開平２－１４１２７９号公

報に詳細に記載されている。

【００３２】具体的には、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第１の感熱記録層、最大吸収波長が３６０±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第２の感熱記録層、最大吸収波長が４００±２０ｎｍであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第３の感熱記録層とを順次設けるものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における３原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【００３３】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第３の感熱記録層を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーを発色させる。次に４００±２０ｎｍの光を照射して第３の感熱記録層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させたのち、第２の感熱記録層が発色するに十分な熱を加え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき第３の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに３６０±２０ｎｍの光を照射して第２の感熱記録層中に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解し、最後に第１の感熱記録層が発色する十分な熱を加えて発色させる。このとき第３、第２の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【００３４】本発明の感熱記録材料においては、その必要に応じて、感熱記録層以外の他の層、具体的には、支持体と感熱記録層の間に設けられる下塗り層、感熱記録層の上に設けられる保護層、各層の間に設けられる中間層、支持体の感熱記録層を設ける側の反対側に設けるバックコート層などの層を設けることができる。

【００３５】本発明において使用できる支持体としては、従来公知の支持体を使用することができる。具体的には、中性紙、酸性紙、再生紙、ポリオレフィン樹脂ラミネート紙、合成紙、ポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これら単体であるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、２０～２００μのものが用いられる。

【００３６】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【００３７】

【実施例】

実施例１

〔カプセル液Ａの調製〕：酢酸エチル１９部に４－トリルチオ－２、５－ジブトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート）２．８部，トリクレジルフォスフェート１０部を添加して均一に混合した。次いでこの混合液に壁剤としてタケネートＤ－１１０Ｎ（武田薬品工業製）７．６部を加えて均一に混合し、Ｉ液を得た。次に、このＩ液にフタル化ゼラチンの８重量％水溶液４６．１部，水１７．５部，ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの１０％水溶液２部を加え、４０℃，１００００ｒ．ｐ．ｍで１０分間乳化分散した。得られた乳化物に水２０部を加えて均一化した後、攪拌しながら４０℃で３時間カプセル化反応を行わせてカプセル液Ａを得た。カプセルの粒径は０．３５μｍであった。

【００３８】〔カプラー／塩基乳化液Ｂの調製〕：酢酸エチル８部に本発明の４－（２－エチルヘキシルオキシ）フェニルスルホンアミド３．２部、２’、５’－ジ－ｎ－ヘプチルオキシ－２－アセトアセトアニリド２．４部、トリフエニルグアニジン２．５部、１，１－（ｐ－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサン２．５部、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール３．６部、トリクレジルフォスフェート０．６４部，マレイン酸ジエチルエステル０．３２部を溶かしＩＩ液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの１５重量％水溶液３２部，ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ１０％水溶液５部，水３０部を４０℃で均一に混合した中にＩＩ液を添加しホモジナイザーを用いて４０℃，１００００ｒ．ｐ．ｍ．で１０分間乳化分散した。得られた乳化物を４０℃で２時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチルと水の重量を加水により補い、カプラー／塩基乳化液Ｂを得た。

【００３９】〔塗布液Ｃの調液〕：カプセル液Ａ６部，水４．４部，石灰処理ゼラチンの１５重量％水溶液１．９部を４０℃で均一に混合した後、カプラー／塩基乳化液Ｂ８．３部を添加し、均一に混合し、感熱記録層塗布液Ｃを得た。

〔保護層塗布液Ｄの調液〕：ポリビニルアルコール（重合度１７００，鹸化度８８％）１０％水溶液３２部，水３６部を均一に混合し、保護層塗布液Ｄを得た。

【００４０】〔塗布〕：上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液Ｃ，保護層塗布液Ｄの順に、順次塗布と５０℃での乾燥を行い、目的の感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は、各々６．４ｇ／ｍ^2，１．０５ｇ／ｍ^{2}であった。

【００４１】〔発色および定着の試験〕：京セラ株式会社製サーマルヘッド（ＫＳＴ型）を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが０～４０ｍＪ／mm^{2}となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決めジアゾ感熱記録層に熱印字し、画像を得た後、発光中心波長が４２０ｎｍ，出力４０Ｗの紫外線ランプを用いて

１５秒間全面光照射した。 得られた試料をマクベス濃度計にて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【００４２】〔生保存性の比較試験〕：生保存性の試験は、室温保存した感熱記録材料と、６０℃、３０％ＲＨの条件下７２時間強制保存した感熱記録材料の熱板による発色濃度及び地肌濃度の差で比較した。着色濃度の変化はマクベス反射濃度計により測定した。

【００４３】実施例２～８

実施例１で用いた４－（２－エチルヘキシルオキシ）フェニルスルホンアミドの代わりに、各々、４－（２，２－ジメチルプロピル）フェニルスルホンアミド（実施例２）、４－ｎ－ペンチルオキシフェニルスルホンアミド（実施例３）、４－ｎ－ヘキシルオキシフェニルスルホンアミド（実施例４）、４－ｎ－ドデシルオキシフェニルスルホンアミド（実施例５）、４－（３－メチルブチルオキシ）フェニルスルホンアミド（実施例６）、４－ｎ－オクチルフェニルスルホンアミド（実施例７）、３－メチル－４－ｎ－ブチルフェニルスルホンアミド（実施例８）を用いて乳化物を得た他は実施例１と同様な操作を行い、感熱記録材料を作成し画像を形成させた。マクベス濃度計にて発色部及び地肌部の濃度を測定した。

【００４４】比較例１～２

実施例１で用いた４－（２－エチルヘキシルオキシ）フェニルスルホンアミドの代わりに、各々ｐ－トルエンスルホンアミド（比較例１）、４－エチルフェニルスルホンアミド（比較例２）を用いた他は実施例１と同様な操作を行い、画像を形成させた。マクベス濃度計にて発色部の濃度を測定した。

【００４５】発色濃度及び地肌濃度測定の結果を表１に示す。

【００４６】

【表１】

実施例	画像濃度	生保存性
実施例1	1.12	0.08
実施例2	1.15	0.08
実施例3	1.18	0.09
実施例4	1.15	0.09
実施例5	1.11	0.09
実施例6	1.08	0.09
実施例7	1.17	0.09
実施例8	1.11	0.08
比較例1	0.86	0.14
比較例2	0.95	0.12

【００４７】これらの結果より、本発明の一般式（Ｉ）で示される化合物を用いた感熱記録材料は発色濃度が高く、保存性に優れることが分かる。